

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-145455

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C22C 45/02
H01F 1/147

(21)Application number : 06-097782

(71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD
MASUMOTO TAKESHI

(22)Date of filing : 11.05.1994

(72)Inventor : YOSHIDA SHOJI
SUZUKI SEISAKU
MAKINO TERUHIRO
MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA

(30)Priority

Priority number : 05109671 Priority date : 11.05.1993 Priority country : JP

(54) FERROUS SOFT MAGNETIC ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a soft magnetic alloy combining high saturation magnetic flux density and high permeability and furthermore combining high mechanical strength and high heat stability.

CONSTITUTION: A ferrous soft magnetic alloy constituted of a compsn. shown by the following formula is obtd: formula: $(\text{Fe}_{1-a}\text{Q}_a)_b \text{B}_x \text{T}_y \text{T}'_z$; where Q denotes either or both of Co and Ni, T denotes one or \geq two kinds of elements selected from among Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo and W, T' denotes one or \leq two kinds of elements selected from among Ge, Ga, Sn, Pb, Bi, Ru, Sb and Zn, and $a \leq 0.05$, $b=75$ to 92 atomic %, $x=0.5$ to 18 atomic %, $y=4$ to 10 atomic % and $z \leq 4.5$ atomic % are regulated. The ferrous soft magnetic alloy having soft magnetic properties equal to or more excellent than those of the conventional practical alloy can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3294938

[Date of registration] 05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145455

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 S			
45/02	A			
H 0 1 F 1/147			H 0 1 F 1/ 14	B
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-97782

(22) 出願日 平成6年(1994)5月11日

(31) 優先権主張番号 特願平5-109671

(32) 優先日 平5(1993)5月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(72) 発明者 吉田 昌二

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(72) 発明者 鈴木 清策

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

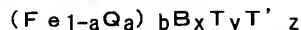
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 F e 系軟磁性合金

(57) 【要約】

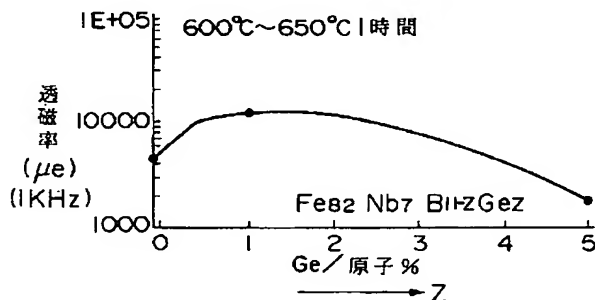
【目的】 高飽和磁束密度、高透磁率を兼備し、かつ高い機械的強度と高い熱安定性を併せ持つ軟磁性合金を提供することである。

【構成】 次式で示される組成からなることを特徴とする F e 系軟磁性合金。



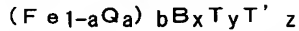
但し、QはC o、N iのいずれかまたは両方であり、Tは、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、G e、G a、S n、P b、B i、R u、S b、Z nからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $a \leq 0.05$ 、 $b = 7.5 \sim 9.2$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 1.8$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

【効果】 従来の実用合金と同程度あるいはそれより優れた軟磁気特性を有する F e 系軟磁性合金を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式で示される組成からなることを特徴とするFe系軟磁性合金。



但しQはCo、Niのいずれかまたは両方であり、Tは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $a \leq 0.05$ 、 $b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

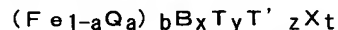
【請求項2】 次式で示される組成からなることを特徴とするFe系軟磁性合金。



但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、

$b \leq 92$ 原子%、 $x \leq 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

【請求項3】 次式で示される組成からなることを特徴とするFe系軟磁性合金。



但しQはCo、Niのいずれかまたは両方であり、Tは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Sn、Pb、Bi、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Xは、Cr、Mo、W、Ru、Rh、Irの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、

$a \leq 0.05$ 、 $b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

【請求項4】 次式で示される組成からなることを特徴とするFe系軟磁性合金。



但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Xは、Cr、Mo、W、Ru、Rh、Irの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、

$b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

【請求項5】 請求項1、2、3、4のいずれかに記載のFe系軟磁性合金において、 $z = 0.2 \sim 2$ 原子%であることを特徴とするFe系軟磁性合金。

【請求項6】 請求項1、2、3、4、5のいずれかに記載のFe系軟磁性合金において、元素Tが、Ti、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選択される1種又は2種以上である場合、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%であることを特徴とするFe系軟磁性合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気ヘッド、トランス、チョークコイル等に用いられる軟磁性合金に関するものであり、特に、軟磁気特性に優れたFe系軟磁性合金に関する。

【0002】

【従来の技術】磁気ヘッド、トランス、チョークコイル等に用いられる軟磁性合金において、一般的に要求される諸特性は以下の通りである。

- ① 飽和磁束密度が高いこと。
- ② 透磁率が高いこと。
- ③ 低保磁力であること。
- ④ 薄い形状が得やすいこと。

また、磁気ヘッドに対しては、前記①～④に記載の特性の他に、耐摩耗性の観点から以下の特性が要求される。

- ⑤ 硬度が高いこと。

【0003】従って、軟磁性合金あるいは磁気ヘッドを製造する場合、これらの観点から種々の合金系において材料研究がなされている。従来、前述の用途に対しては、センダスト(Fe-Si-Al合金)、パーマロイ(Fe-Ni合金)、けい素鋼等の結晶質合金が用いられ、最近ではFe基およびCo基の非晶質合金も使用されるようになってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかるに磁気ヘッドの場合、高記録密度化に伴う磁気記録媒体の高保磁力化に対応するため、より好適な高性能磁気ヘッド用の磁性材料が望まれている。また、トランス、チョークコイルの場合は、電子機器の小型化に伴い、より一層の小型化が必要であるため、より高性能の磁性材料が望まれている。ところが、前述のセンダストは、軟磁気特性には優れているものの、飽和磁束密度が約11KGと低い欠点があり、パーマロイも同様に、軟磁気特性に優れる合金組成においては、飽和磁束密度が約8KGと低い欠点があり、けい素鋼は飽和磁束密度は高いものの軟磁気特性に劣る欠点がある。

【0005】更に、非晶質合金において、Co基合金は軟磁気特性に優れているものの、飽和磁束密度が10KG程度と不十分である。また、Fe基合金は飽和磁束密度が高く、15KGあるいはそれ以上のものが得られるが、軟磁気特性が不十分である。また、非晶質合金の熱安定性は充分でなく、未だ未解決の面がある。前述のごとく高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を兼備することは難しい。

【0006】一方、従来、高飽和磁束密度を有し、低鉄損のトランス用合金として、特開平 1-242757 号公報に開示されているように、

一般式 $(Fe_{1-a}M_1a)_{100-x-y-z-t}Cu_xSi_yB_zM_2t$

(ただし、 M_1 はCoおよび/またはNiであり、 M_2 はNb、W、Ta、Mo、Zr、HfおよびTiからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 a 、 x 、 y 、 z 、 t はそれぞれ原子%で、 $0 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 17$ 、 $4 \leq z \leq 17$ 、 $1.0 \leq y+z \leq 28$ 、 $0.1 \leq t \leq 5$ を満たす。)なる組成を示し、組織の少なくとも50%が微細な結晶粒からなり、前記結晶粒の最大寸法で測定した粒径の平均が1000オングストローム以下の平均粒径を有する合金が知られている。

【0007】前述の微細結晶合金は、特公平 4-4393号公報(U.S.P. No. 5,160,379)に開示されているような、Fe-Si-B系の非晶質合金を出発材料として開発されたものである。Fe-Si-B系合金において、組織を非晶質化する元素はSiとBであり、実用上十分な熱安定性を備えた合金のFe含有量は70~80原子%である。この非晶質合金は、従来のFe-Si系合金よりも優れた磁気特性を有しているものであった。前記の特許出願に係る微細結晶合金は、Fe-Si-B合金にCuと元素Mを添加したFe-M₁-Cu-Si-B-M₃系のものであり、ここで元素M₃はNb、W、Ta、Zr、Hf、Ti、Moから選択される少なくとも1種の元素である。この系の合金において、Cuを含有させることは必須の条件であり、Cuの添加により、非晶質中に揺らぎを生じさせて微細結晶粒を生成させ、組織を微細化することができるとされている。また、Cuを含有させない場合は、結晶粒を微細化することは難しく、化合物相が生成され易くなって磁気特性が劣化することが前述の特許公報に記載されている。

【0008】更にこの系の合金においては、CuとNbとの相互作用により結晶粒の成長を抑えることができる。従ってNbもしくはCuの単独添加のみでは、結晶粒の成長は抑えられないことから、NbとCuの複合添加は必須であるとされている。このことは、日本金属学会誌第53巻第2号(1989年)の第241頁~第248頁において、先に記載した特許出願の発明者らが発表した内容において述べられている。なお、前記特公平 4-4393号公報の第20図の組成図から、この系の合金においてSi=0であれば、低磁歪が得られないことがわかり、Siは磁歪を小さくする効果があるので、磁歪を小さくするためにはSiの添加は必須である。

【0009】このような従来技術に対し本願発明者らは、全く異なる観点から、全く異なる成分系の材料を用いて軟磁性材料の開発を進めており、その中に、前記センダスト、パーマロイ、けい素鋼などの従来技術に鑑みて先に特許出願している特公昭 60-30734号公報

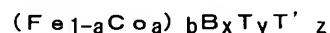
に見られるFe(Co, Ni)-Zr系合金がある。このFe(Co, Ni)-Zr系の合金は、非晶質形成能力の大きいZrを添加しているので、Zrの添加量を少なくしても非晶質化を図ることができ、Feの濃度を90%以上とすることが可能である。更にZrと同様な非晶質形成元素としてHfを用いることができるものであった。ところがこの系においてFe濃度が高い合金のキュリー点は、室温付近であるがために、磁心材料としては実用的な合金ではなかった。

【0010】次に本願発明者らは、Fe-Hf系の非晶質合金を特殊な方法で一部結晶化させることで、平均結晶粒径10~20nm程度の微細結晶組織を得ることができることを知見し、1980年に、「CONFERENCE ON METALLIC SCIENCE AND TECHNOLOGY BUDAPEST」の第217頁~第221頁において発表している。この発表時の技術から鑑みると、Fe-Hf系合金においてはCu等の元素を添加しなくても組織の微細化が起こり得ることが示唆される。このメカニズムについては明らかではないが、非晶質合金を作成する場合の急冷状態で既に組織のゆらぎが存在し、このゆらぎが不均一核生成のサイトとなって均一かつ微細な核が多数生成するものと考えられる。

【0011】前述の通り、Fe-Hf系の合金は、非晶質状態では良好な磁気特性を示さない。しかしこの合金が、非磁性添加元素を必要とせずに微細化することを考慮すると、Fe-Hf系非晶質合金を出発材料とすることで、従来にない高いFe濃度の微細結晶合金が得られ、従って先のFe-Si-B系の微細結晶合金よりもさらに高い飽和磁束密度を持つ新合金の出現が期待される。そこで本発明者らが更に研究を進めた結果、粒成長を抑えるためには、Fe-M系微細結晶合金の熱的安定性を高める必要があり、更に、粒成長の障壁となり得る熱的に安定な非晶質相を粒界に残存させることが必要であり、そのような観点から非晶質合金の熱的安定性を高める元素であるBに着目して研究を進めた。

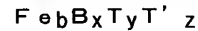
【0012】その結果として本発明者らは先に、前記の課題を解決した高飽和磁束密度Fe系軟磁性合金を特願平 2-108308号明細書において、平成 2年 4月 24日付けで特許出願している。

【0013】この特許出願に係る合金の1つは、次式で示される組成からなることを特徴とする高飽和磁束密度であった。



但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、且つ、Zr、Hfのいずれか、または両方を含み、T'は、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Ptからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $a \leq 0.05$ 、 $b \leq 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 16$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z = 0.2 \sim 4.5$ 原子%である。

【0014】また、前記特許出願に係る合金の他の1つは、次式で示される組成からなることを特徴とする高飽和磁束密度合金であった。



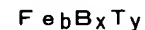
但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、且つ、Zr、Hfのいずれか、又は両方を含み、T'は、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Ptからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $b \leq 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 16$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z = 0.2 \sim 4.5$ 原子%である。

【0015】更に本発明者らは、前記合金の発展型の合金として、平成2年8月31日付けで特願平2-230135号明細書において、以下に示す組成の合金について特許出願を行なっている。この特許出願に係る合金の1つは、次式で示される組成からなることを特徴とする高飽和磁束密度合金であった。



但し、QはCo、Niのいずれか又は両方であり、Tは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、且つ、Zr、Hfのいずれか、または両方を含み、 $a \leq 0.05$ 、 $b \leq 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 8$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%である。

【0016】また、前記特許出願に係る合金の他の1つは、次式で示される組成からなることを特徴とするものである。



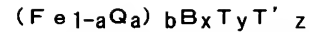
但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、且つ、Zr、Hfのいずれか、又は両方を含み、 $b \leq 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 8$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%である。

【0017】そこで、本願発明者らは、更に鋭意研究を重ねた結果、先に出願した特願平2-108308号および特願平2-230135号に記載の合金のT'のAg、Au、Ni、Pd、Ptに代えて、これをGe、Ga、Al、Sn、Pd、Bi、Ruからなる選ばれた1種又は2種以上の元素とすることにより、より優秀な透磁率を有する軟磁性合金を得ることができることを知見した。

【0018】本発明の目的は、前記特許出願の軟磁性合金を進展させて製造しやすくするとともに、高飽和磁束密度、高透磁率を兼備し、かつ高い機械的強度と高い熱安定性を併せ持つFe系軟磁性合金を提供することである。

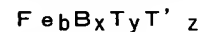
【0019】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、次式で示される組成からなることを特徴とするものである。



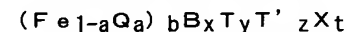
但しQはCo、Niのいずれかまたは両方であり、Tは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $a \leq 0.05$ 、 $b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

【0020】請求項2に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、次式で示される組成からなることを特徴とするものである。



但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $b \leq 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

【0021】請求項3に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、次式で示される組成からなることを特徴とするものである。



但しQはCo、Niのいずれかまたは両方であり、Tは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Xは、Cr、Mo、W、Ru、Rh、Irの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $a \leq 0.05$ 、 $b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

【0022】請求項4に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、次式で示される組成からなることを特徴とするものである。



但しTは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、T'は、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Sb、Znからなる選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Xは、Cr、Mo、W、Ru、Rh、Irの中から選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $b = 75 \sim 92$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

【0023】請求項5に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、請求項1、2、3、4のいずれかに記載のFe系軟磁性合金において、 $z = 0.2 \sim 2$ 原子%としたものである。

【0024】請求項6に記載のFe系軟磁性合金は、上記課題を解決するために、請求項1、2、3、4、5のいずれかに記載のFe系軟磁性合金において、元素T

が、Ti、V、Nb、Ta、Mo、Wの中から選択される1種又は2種以上である場合、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%としたものである。

【0025】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の軟磁性合金は、前記組成の非晶質合金あるいは非晶質相を含む結晶質合金を溶湯から急冷することにより得る工程あるいはスパッタ法あるいは蒸着法等の気相急冷法により得る工程と、これらの工程で得られたものを加熱し微細な結晶粒を析出させる熱処理工程を実施することによって通常得ることができる。

【0026】本発明の軟磁性合金にはBが必ず添加されている。Bには軟磁性合金の非晶質形性能を高める効果、および前記熱処理工程において、磁気特性に悪影響を及ぼす化合物相の生成を制御する効果があると考えられ、このためB添加は必須である。Bと同様にAl、Si、C、P等も非晶質形成元素として一般に用いられており、これらの元素を添加した場合も本発明と同一とみなすことができる。

【0027】また、軟磁性合金において、非晶質相を得やすくするためには、非晶質形成能の高いZr、Hfのいずれかを含む必要がある。従ってこれらの元素を含む場合にBの添加量を少なくすることができるので、 $0.5 \sim 18$ 原子%とすることができる。しかしながら、Zr、Hf以外の元素を元素Tの1種として添加する場合、Zr、Hf以外の元素の非晶質形成能力が低いために、Bの添加量を $6.5 \sim 18$ 原子%とすることがより好ましい。

【0028】そして、Zr、Hfはその一部を他の4A～6A族元素のうち、Ti、V、Nb、Ta、Mo、Wの内の1種又は2種以上と置換することができ、同等の効果を得ることができる。これらの元素の中でもNbとTaは、融点の高い金属材料であって熱的に安定であり、製造時に酸化しづらいものである。よって、これら元素をZr、Hfに代えて添加している場合、あるいはZr、Hfを少なくして前記元素を多くした場合には、先に本願発明者が特許出願している材料においてHfやZrを主体とするものよりも製造条件が容易で安価に製造することができ、また、コストの面でも有利である。即ち、先に本願発明者から特許出願している合金においては、真空雰囲気中において不活性ガスを供給して酸化に留意しつつ製造する必要があったが、本願発明の合金においては製造条件を緩くすることができる。具体的には、ノズル先端部に不活性ガスを部分的に供給しつつ、大気中で製造もしくは大気中の雰囲気中で製造することができる。

【0029】更に、本発明においては、Ge、Ga、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Znのうちから選ばれた少なくとも1種又は2種以上の元素を、 4.5 原子%以下の量で含有されることが好ましい。添加量が 4.5 原子%を超えると透磁率が劣化し、添加効果が得

られない。添加量が 0.2 原子%より少ないと前記熱処理工程により優れた軟磁気特性を得ることが難しいが、飽和磁束密度が若干向上するため、これらの元素の含有量は 0.2 原子%以下でも良い。しかしながら、 $0.2 \sim 2$ 原子%の範囲の添加量がより好ましく、この範囲の添加量で 10000 以上の透磁率が得られる。

【0030】上記Ge、Ga等の元素の添加により、軟磁気特性が改善される機構については明らかではないが、結晶化温度を示差熱分析法により測定したところ、上記Ge、Ga等の元素を添加した結晶化温度は、添加しない合金に比べてやや低い温度であると認められた。これは前記元素の添加により非晶質が不均一となり、その結果、非晶質の安定性が低下したことに起因すると考えられる。不均一な非晶質相が結晶化する場合、部分的に結晶化しやすい領域が多数でき不均一核生成するため、得られる組成が微細結晶粒組織となると考えられる。以上の観点から上記元素以外の元素でも結晶化温度を低下させる元素には、同様の効果が期待できる。

【0031】また、Feに対する固溶度が著しく低い元素である場合についても、相分離傾向があるため、加熱によりミクロな組成ゆらぎが生じ、非晶質相が不均一となる傾向が顕著になると考えられ、組織の微細化に寄与するものと考えられる。

【0032】以上、本発明の軟磁性合金に含まれる合金元素の限定理由を説明したが、これらの元素以外に、Cr、Mo、あるいはW、Ru、Rh、Irなどの白金元素を 5 原子%以下添加することにより、耐食性の改善そして磁歪の調整を図ることができる。その他、H、N、O、S等の不可避的不純物については所望の特性が劣化しない程度に含有していても本発明の高飽和磁束密度Fe系軟磁性合金の組成と同一とみなすことができる。しかしながら、これらの元素の添加量の合計が 5 原子%以上となると軟磁気特性が劣化するので好ましくない。

【0033】更に、本発明合金におけるFe、Co量のbは、 $75 \sim 92$ 原子%である。これは、bが 92 原子%を超えると高い透磁率が得られないためであるが、飽和磁束密度 10 kG 以上を得るためには、bが 75 原子%以上であることが好ましいのでこのような範囲とした。

【0034】

【実施例】以下に、本発明の軟磁性合金の組成限定理由について実施例をもって詳細に説明する。

（実施例1）以下の各実施例に示す合金は、単ロール液体急冷法により作成した。即ち、1つの回転している鋼製ロール上に置かれたノズルより溶融金属をアルゴンガスの圧力により前記ロール上に噴出させ、急冷して薄帯を得る。以上のように作成した薄帯の幅は約 15 mm であり、厚さは約 $20 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ であった。透磁率は、薄帯を加工し、外径 10 mm 、内径 6 mm のリング状としたもの、または、幅 1 mm 、長さ 60 mm の短冊状の試

料を用い、インダクタンス法により測定した。実効透磁率 (μ_e) の測定条件は 10mOe、1kHz とした。なお、特に規定しない限り以下に示す実施例では、600°C~700°C の温度で 1 時間焼き鈍しを行った後の磁気特性を示す。

【0035】以下に示す組成からなる合金について、熱処理を施して得られる軟磁性合金の透磁率の関係を調べ

た。熱処理は、赤外線イメージ炉を使用し、昇温速度 100°C/分 で加熱し、真空中、600°C~700°C で 1 時間保持したものである。熱処理後の冷却速度は 40°C/分 で一定とした。測定結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

	組 成 (原子%)	熱 処 理	透 磁 率
		°C・1時間	μ_e (1k)
実 施 例	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Ga ₁	600	22500
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Ga ₁	650	22500
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Ge ₁	650	12300
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Al ₁	650	11000
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Sn ₁	650	16500
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Pb ₁	650	13950
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Bi ₁	650	11100
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Ru ₁	650	12450
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Sb ₁	650	10200
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₀ Zn ₁	650	10200
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₁	600	4950
	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₁	650	1485
比 較 例	Fe ₈₂ Nb ₇ B ₁₁	700	195

【0037】表 1 より、Ga、Ge、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Zn、を添加したものは、これらの元素を添加しない比較例 1、2 に比べて、著しく優秀な透磁率を示すことが判明した。よって、本発明においては合金中に Ga、Ge、Al、Sn、Pb、Bi、Ru、Sb、Zn を含有させることを限定した。なお、上記組成は Fe₈₂Nb₇B₁₀T₁' 合金の T' を表 1 に示すような各種の元素に置き換えたものであるが、Nb を Hf や Zr と置換した合金で上記試験を行なった場合においても、各合金は同様に高い透磁率を示した。また、上記試験における昇温速度は 100°C/分 としたが、本発明者らは、先に、特許出願している特願平 5-190674 号における Fe 系軟磁性合金の製造方法の中で、合金の熱処理時の透磁率は、昇温速度に大きく依存することを知見している。よって、本発明合金においても、同様に熱処理時の上記昇温速度を 1.0°C/分以上にすることが望ましい。よって、本発明合金の磁気特性は、最適な熱処理条件を適当に選ぶことにより調整され、また磁場中の焼鈍などにより磁気特性を改善することができるも

のである。

【0038】次に、本発明合金の元素 T' の含有量の限定理由について、Ge を例にとり以下に説明する。実施例として図 1 に Fe₈₂Nb₇B₁₁₋₂Ge₂合金の Ge 含有量 (z) と透磁率との関係を示す。

【0039】図 1 から Ge 量の z=0.2~4.5 原子% の範囲で優れた実効透磁率が得やすいことが明らかである。Ge 量が 0.2 原子% 以下になると Ge 添加効果が有効に得られにくく、また Ge 量が 4.5 原子% を超えると透磁率の劣化を招くので実用上好ましくない。しかし、この系の合金は冷却速度を挙げることで透磁率の改善ができるので、z は実質上 0.2 原子% 以下でも良い。なお、Ge 以外についても上記とほぼ同様な結果を得ている。よって、本発明合金における元素 T' の含有量の範囲は 4.5 原子% 以下とした。また、透磁率で 10000 を超える値とするためには、z=0.2~2 原子% の範囲とすることが好ましいことも明らかになった。

【0040】次に、Fe₈₂Nb₇B₁₀Ge₁合金の熱処理

後の組織を透過電子顕微鏡を用いて観察した結果を図3に示す。図3より、熱処理後の組織が、粒径約100 μ m程度の微結晶からなることが判る。また、Fe₈₂Nb₇B₁₀Ge₁合金について熱処理前後の硬さの変化を調べたところ、ピッカーズ硬さで急冷状態の900DPNから650℃熱処理後には1400DPNと著しく高い値を示し、磁気ヘッド用材料に好適な硬さを有していることも判明した。

【0041】(実施例2) Fe_{84-z}Nb₇B₉T'_zで示される組成の合金薄帯を単ロール急冷法により作製し、飽和磁束密度、保磁力、電気抵抗、透磁率、コアロスのz量依存性について調査した。作製された薄帯の幅は約15mmであり、厚さは約15~25 μ mであった。飽和磁束密度は、振動式磁束計を用いて10kOeの磁場で、保磁力は直流B-Hトレーサーを用い、10Oeで磁場を反転して測定した。電気抵抗は、四端子法により測定し、1kHzおよび100kHzにおける透磁率はインピーダンスアナライザーにより5mOeの磁場で測定した。また、コアロスは、交流磁化特性測定装置を用いB_m=2kGauss、f=100kHzの条件で測定した。透磁率、コアロスの測定試料は外径10mm、内径6mmのリング状とした。また、以下に示す測定結果はいずれも昇温速度40℃/分、保持温度650℃、保持時間1時間の真空中熱処理を行った結果である。

【0042】図3に飽和磁束密度とz量の関係を示す。z量を増加しても飽和磁束密度の低下の割合はわずかであり、本発明合金においてはT'で示される元素を添加した後も高い飽和磁束密度を維持できることがわかった。図4に保磁力とz量の関係を示す。z量を増加しても保磁力の増大はわずかであり、本発明合金においては、T'で示される元素を添加した後も小さな保磁力を維持できることがわかった。

【0043】図5に電気抵抗とz量の関係を示す。z量の増加に伴い電気抵抗も増大した。一般に高周波領域で磁性材料を使用する場合、渦電流損失を低減する観点から、電気抵抗の大きい磁性材料が望まれる。図5から、元素T'で示される元素を添加することにより、無添加の場合に比べて電気抵抗を増大できることが判明した。従って本発明に係る系の合金は高周波領域における渦電流損失を少なくできることが判明した。

【0044】図6に透磁率とz量の関係を示す。この結果から、1kHz付近の透磁率を向上させるためには、0.2~2原子%、より好ましくは、1原子%程度の添加が最も効果的であることがわかる。また、透磁率の高周波特性を改善し、周波数依存性の平坦な特性を得るためには2原子%以上の添加が効果的であることがわかる。しかし、4.5原子%を超えて添加すると、実施例1の場合と同様に、透磁率の劣化を招くので実用上好ましくない。図7にコアロスとz量の関係を示す。元素T'で示される元素を添加することにより、無添加の場合

合に比べてコアロスを低減できることが判明した。

【0045】(実施例3) Fe₈₃Nb₇B₉T'₁で示される組成の合金薄帯を単ロール急冷法により作製し、透磁率およびコアロスの熱処理温度依存性について調査した。作製された薄帯の幅は約15mmであり、厚さは約15~25 μ mであった。透磁率はインピーダンスアナライザーを用いて5mOeの磁場で測定した。また、コアロスは交流磁化特性測定装置を用い、B_m=2kGauss、f=100kHzの条件で測定した。透磁率、コアロスの測定試料は外径10mm、内径6mmのリング状とした。また、熱処理は昇温速度40℃/分、保持時間1時間とし、保持温度を400~650℃まで変化させて行った。

【0046】図8には透磁率の熱処理温度依存性を示す。T'で示される元素を添加した合金は、500~650℃の最適熱処理温度範囲において、無添加の合金に比べて大きな透磁率を示した。また、Ga、Geを添加した合金の場合には、10000以上の透磁率がより低温域で得られており、熱処理温度を低くできる工業的な利点もあることが判明した。

【0047】図9にコアロスの熱処理温度依存性を示す。T'で示される元素を添加した合金は、600~650℃の最適熱処理温度範囲において、無添加の合金に比べてコアロスが低減されていることが明らかである。また、Ga、Geを添加した場合は、より低温の熱処理で低いコアロスを得ることができていることが判明した。

【0048】(実施例4) 本発明による種々の組成の合金薄帯を単ロール法により作製し、飽和磁束密度と、保磁力と、透磁率と、コアロスについて調査した。作製された薄帯の幅は約15mmであり、厚さは約15~25 μ mであった。飽和磁束密度は、振動式磁束計を用いて10kOeの磁場で、保磁力は直流B-Hトレーサーを用い、10Oeで磁場を反転して測定した。1kHzおよび100kHzにおける透磁率はインピーダンスアナライザーにより5mOeの磁場で測定した。また、コアロスは、交流磁化特性測定装置を用いB_m=2kGauss、f=100kHzの条件で測定した。測定試料は外径10mm、内径6mmのリング状とした。また、以下に示す測定結果はいずれも昇温速度40℃/分、保持温度600℃または650℃、保持時間1時間の真空中熱処理を行った結果である。

【0049】次に、上記実施例によって作製された各組成の試料を表2~表4に示す。表2は、T=Nbの場合の薄帯の厚さ(t)、飽和磁束密度(B_s)、保磁力(H_c)、コアロスをそれぞれ示すものであり、表3は、同じくT=Nbの場合の熱処理温度、飽和磁束密度、保磁力、透磁率、コアロスの測定値、表4はT=Zrの場合の同じ測定値を示すものである。

【0050】

【表2】

組 成	厚さ (μm)	B _s (T)	H _c (Oe)	μ_e (1kHz)	コアロス (W/kg)		
					B _m =10kG f=400Hz	B _m =10kG f=1kHz	B _m =2kG f=100kHz
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ge ₁	24	1.47	0.07	28029	0.7	1.9	69
Fe ₈₂ Nb ₇ B ₉ Ge ₂	20	1.40	0.10	16866	1.1	2.9	59
Fe ₈₀ Nb ₇ B ₉ Ge ₄	22	1.32	0.11	13930	1.1	3.0	59
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ga ₁	21	1.48	0.06	37809	0.6	1.7	51
Fe ₈₂ Nb ₇ B ₉ Ga ₂	20	1.33	0.09	17187	1.5	3.0	57

【0051】

【表3】

	合金組成 (原子%)	熱処理温度	飽和磁束密度	保磁力	透磁率 (1kHz)	透磁率 (100kHz)	コアロス (B _m =2kG, f=100kHz) [W/kg]
		[°C]	[kG]	[Oe]			
実 施 例	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₂ Ga ₁	600	14.5	0.07	32400	17000	55
	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₂ Ge ₁	600	14.1	0.09	19900	13000	64
	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₂ Al ₁	600	13.8	0.07	21900	15000	53
	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₂ Pb ₁	600			20500		
	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₂ Sb ₁	600			19700		
	(Fe _{80.99} Ni _{0.01}) ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ga ₁	600	15.5	0.10	21900	10800	65
	(Fe _{80.98} Ni _{0.02}) ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ga ₁	600	14.7	0.12	15200	8700	49
比 較 例	Fe ₈₁ Nb ₇ B ₁₂	600		0.20	4900		
	Fe ₈₁ Nb ₈ B ₁₃	600	14.7	0.07	12000		64
	Fe-6.5重量%Si		18.0	0.12	2400		
	Fe ₇₈ Si ₁₈ B ₁₃	370	15.6	0.03	9000		168

【0052】

【表4】

	合金組成 (原子%)	熱処理温度	飽和磁束密度	保磁力	透磁率 (1kHz)	透磁率 (100kHz)	コアロス (B _m =2kG, f=100kHz) [W/kg]
		[°C]	[kG]	[Oe]			
実 施 例	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Ga ₁	650	15.6	0.09	20200	3710	78
	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Ge ₁	650	15.6	0.09	20200	4760	133
	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Al ₁	650	15.6	0.10	15100	8020	89
	Fe ₈₈ Zr ₇ B ₃ Al ₂	650	14.9	0.09			83
	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Ru ₁	650			13300		
	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Bi ₁	650			12500		
	(Fe _{89.99} Co _{0.01}) ₈₃ Zr ₇ B ₃ Ga ₁	650	16.2	0.06	27100	10700	64
比 較 例	Fe ₉₁ Zr ₇ B ₃	650	16.3	0.08	12200	6280	98
	Fe ₈₉ Zr ₇ B ₄	650	16.3	0.14	4970	3380	176
	Fe ₈₉ Zr ₈ B ₃	650	15.0	2.0	1180	1080	376
	Fe-6.5重量%Si		18.0	0.12	2400		
	Fe ₇₈ Si ₁₈ B ₁₃	370	15.6	0.03	9000		168

【0053】表2～4からわかるように、添加元素をT'を加えることにより、T'を添加していない比較例と比較して透磁率と、コアロスがともに優れた値を示していることがわかる。

【0054】以上の如く本発明合金は、前述の組成を有する非晶質合金を熱処理により結晶化させ、超微細結晶

粒を主とする組織を得ることにより、軟磁気特性に優れ、更に高い硬さと高い熱安定性を有する優れた特性を得ることができる。また、本発明合金における軟磁性合金の組成にNbやTa等を含有させた場合には、前記NbやTaは高融点金属であって、熱に強く、製造時に酸化しづらいので、製造条件が緩く、製造しやすい特徴が

ある。よって、本発明の軟磁性合金は、磁気ヘッド用、トランス用、チョークコイル用として好適であって、これらの用途に供した場合、これら性能向上と小型化と軽量化をなしえる効果がある。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、従来の実用合金より優れた飽和磁束密度を示すとともに、実用に十分な低い保磁力を示す。しかも、透磁率が従来の実用合金よりも高く、組成に応じて10000を超える透磁率が容易に得られるとともに、高い周波数域においても十分に高い透磁率を示す。更に、低周波域においては勿論、高周波域に至るまで低いコアロスを実現できる。更にまた、組成に応じて磁歪を制御することも容易にできる。しかも本発明の軟磁性合金は、高い機械強度を有し、高い熱的安定性も兼ね備えている。

【0056】また、本発明の合金においてNbやTaを添加したものは、いずれも熱的に安定であるので、製造時に酸化反応や還元反応で変質するおそれが低く、製造時の条件が有利になる利点がある。

【0057】以上のことから本発明の軟磁性合金は、磁気記録媒体の高保磁力化に対応することが必要な磁気ヘッド、より一層小型化が要求されているトランス、チョークコイル用として好適であって、これらの用途に供し

た場合、これらの性能の向上と小型軽量化をなし得る効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における実施例の合金の一例におけるGa量と透磁率の関係を示す片対数グラフである。

【図2】本発明における実施例の合金の一例の熱処理後の組成を示す顕微鏡写真の模式図である。

【図3】飽和磁束密度と元素T'の添加量との関係を示す図である。

【図4】保磁力と元素T'の添加量との関係を示す図である。

【図5】電気抵抗と元素T'の添加量との関係を示す図である。

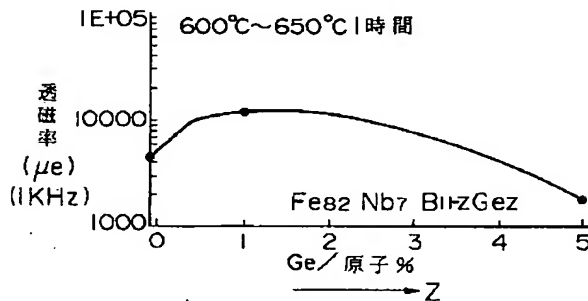
【図6】透磁率と元素T'の添加量との関係を示す図である。

【図7】コアロスと元素T'の添加量との関係を示す図である。

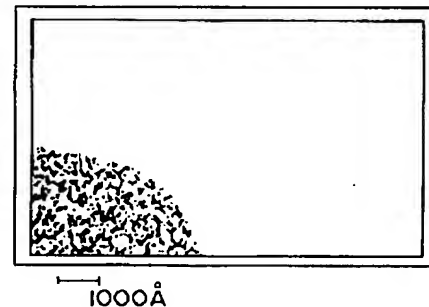
【図8】 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ および $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{T}'_1$ の組成の試料における透磁率と熱処理温度との関係を示す図である。

【図9】 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ および $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{T}'_1$ の組成の試料におけるコアロスと熱処理温度との関係を示す図である。

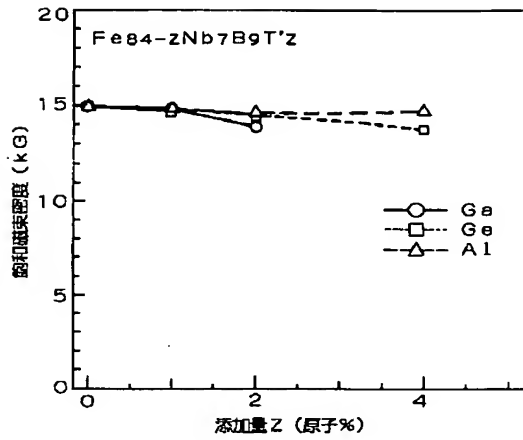
【図1】



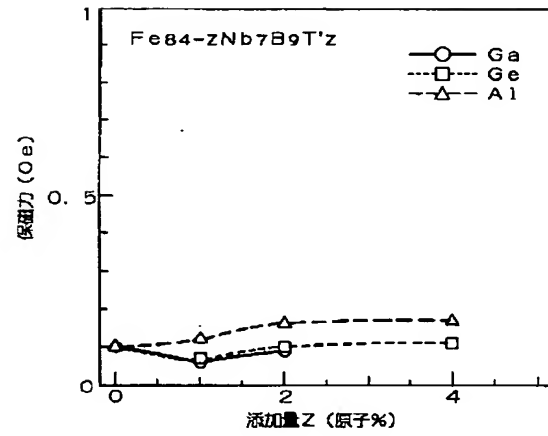
【図2】



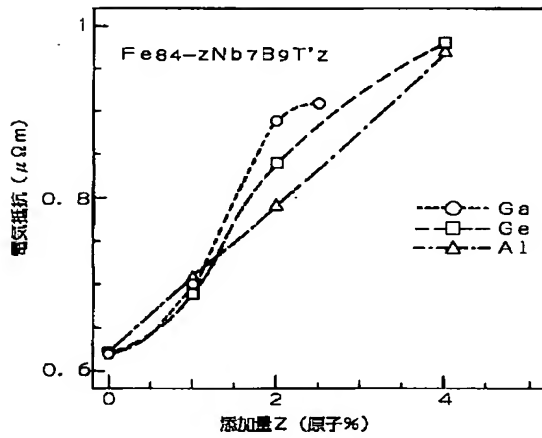
【図3】



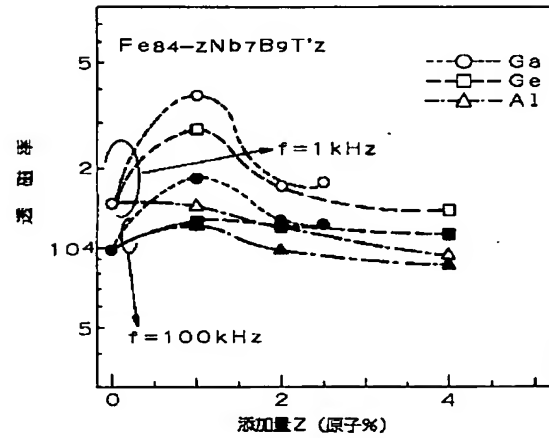
【図4】



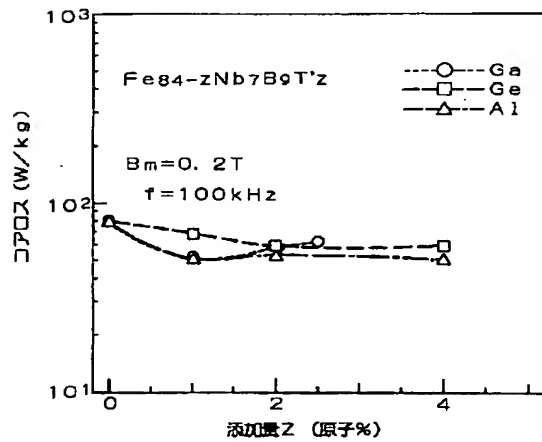
【図5】



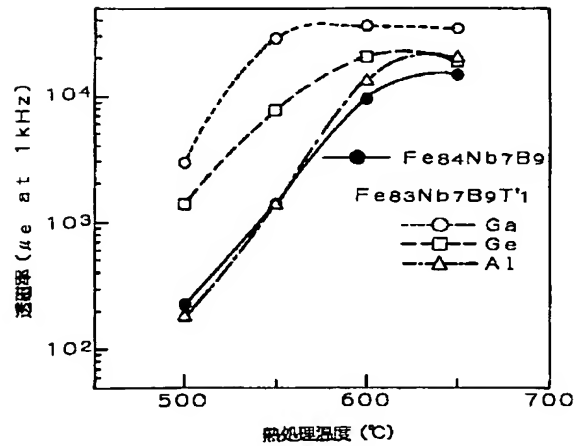
【図6】



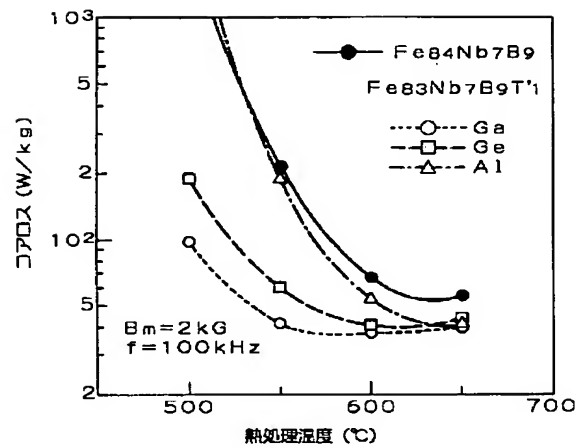
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72) 発明者 牧野 彰宏
東京都大田区雪谷大塚町 1 番 7 号 アルプ
ス電気株式会社内

(72) 発明者 増本 健
宮城県仙台市青葉区上杉 3 丁目 8-22
(72) 発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806